

D2

[19]中华人民共和国专利局

[51]Int.Cl⁶

C07C 19/08

C07C 17/10



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 97102131.7

[43]公开日 1997 年 10 月 15 日

[11] 公开号 CN 1161952A

[22]申请日 97.1.15

[30]优先权

[32]96.3.26 [33]JP[31]70294 / 96

[71]申请人 昭和电工株式会社

地址 日本东京都

[72]发明人 大野博基 中条哲夫

新井龙晴 大井敏夫

[74]专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

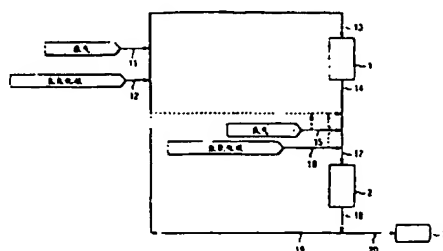
代理人 杨九昌 田舍人

权利要求书 2 页 说明书 15 页 附图页数 1 页

[54]发明名称 生产全氟化碳的方法

[57]摘要

生产全氟化碳的方法，包括使氢氟化碳与氟气在汽相中、在较高的反应温度下在第一反应区中接触获得气态反应混合物的步骤；和将气态反应混合物作为稀释气体引入第二反应区中和将其在该区中于较高的反应温度下与必要时与氟气一起送入第二反应区的氢氟化碳接触的步骤，送入第二反应区的氢氟化碳与在第一反应区中的氢氟化碳不同。



(BJ)第 1456 号

权 利 要 求 书

1. 生产全氟化碳的方法，包括使氢氟化碳与氟气在汽相中、在较高的反应温度下在第一反应区中接触获得气态反应混合物的步骤；和将气态反应混合物作为稀释气体引入第二反应区中和将其在该区中于较高的反应温度下与必要时与氟气一起送入第二反应区的氢氟化碳接触的步骤，送入第二反应区的氢氟化碳与在第一反应区的氢氟化碳不同。
2. 权利要求 1 所述的方法，其中至少部分在第二反应区获得的气态反应混合物被用作第一反应区的稀释气体。
3. 权利要求 1 所述的方法，其中第一反应区和/或第二反应区的稀释气体含有四氟甲烷、六氟乙烷、八氟丙烷和氟化氢中的至少一种。
4. 权利要求 1 所述的方法，其中稀释气体富含氟化氢。
5. 权利要求 1 所述的方法，其中在第一反应区的入口和/或第二反应区中测得的氢氟化碳的浓度不超过 8%(摩尔)。
6. 权利要求 1 所述的方法，其中第一反应区和/或第二反应区的反应温度为 200-550 °C。
7. 权利要求 1 所述的方法，其中第一反应区和/或第二反应区的反应压力为 0-5 MPa。
8. 权利要求 1 所述的方法，其中产生两种或更多种全氟化碳。
9. 权利要求 8 所述的方法，其中产生至少两种选自四氟甲烷、六氟乙烷和八氟丙烷的全氟化碳。
10. 权利要求 9 所述的方法，其中产生的全氟化碳是四氟甲烷和六氟乙烷。
11. 权利要求 1 所述的方法，其中氢氟化碳可以用下式(1)代表：



其中，x, y 和 z 是满足 $1 \leq x \leq 3$ ， $1 \leq y \leq 4$ 和 $1 \leq z \leq 7$ 的整数，

说明书

生产全氟化碳的方法

5 本发明涉及通过使氢氟化碳与氟气在汽相中反应来生产全氟化碳的方法，更具体地说，本发明涉及这样一种生产全氟化碳的方法：该方法包括使氢氟化碳与氟气在汽相中、在较高的反应温度下在第一反应区中接触，将所得气态反应混合物作为稀释气体引入第二反应区中并且将不同于第一反应区反应的氢氟化碳(必要时与氟气一起)送入第二反应区以使氢氟化碳与气态反应混合物在较高的反应温度接触。在
10 常温下为气态的全氟化碳在半导体工业中被用作例如腐蚀剂和洗涤剂，而在常温下为液态的全氟化碳被用作例如冷冻剂。因此，全氟化碳具有较宽的应用范围并且是工业上有用的化合物。

 关于全氟化碳的生产，迄今为止已经提出了多种方法。例如对于
15 带有一个碳原子的全氟化碳——四氟甲烷(下文记为"FC-14"或"CF₄"), 先有技术的实例包括使一氯三氟甲烷(CClF₃)与 HF 在催化剂的存在下反应的方法(JP-B-62-10211; "JP-B"是指已审查的日本专利申请); 包括使二氯二氟甲烷(CCl₂F₂)与 HF 在催化剂的存在下反应的方法(JP-B-42-3004); 包括使四氯化碳(CCl₄)与 HF 反应的方法(JP-B-43-10601);
20 包括使三氟甲烷(CHF₃)与 F₂ 反应的方法(BG-1116920(1986)); 包括使碳(C)与 F₂ 在 BrF₃ 或 IF₅ 中反应的方法(JP-A-62-10211; "JP-A"是指未审查的日本专利申请); 和包括使四氟乙烯(CF₂=CF₂)和 CO₂ 在高温下热解的方法(美国专利 4,365,102(1982))。

 对于带有两个碳原子的全氟化碳——六氟乙烷(下文记为"FC-
25 116"或"CF₃CF₃"), 已知方法的实例包括以乙烷和/或乙烯为原材料的电化学氟化法; 将四氟乙烯或另一种原材料热解的方法; 包括用金属氟化物使乙炔、乙烯和/或乙烷等氟化的方法; 包括用氟化氢使二氯四氟

在实施反应时，用作原材料的氢氟化碳优选引入到相应的反应区中，使得在反应区入口处测得的各氟化氢浓度不超过 8%(摩尔)。反应在较高的温度下进行；第一反应区和/或第二反应区的反应温度最好为 200-550 °C。此外，第一反应区和/或第二反应区的反应压力最好为 0-5 MPa。

反应获得两种或更多种全氟化碳。其实例包括 FC-14, FC-116 和 FC-218。优选 FC-14 和 FC-116。

作为原材料送入的氢氟化碳是两种或更多种通式 $C_xH_yF_z$ (其中, x , y 和 z 是满足 $1 \leq x \leq 3$, $1 \leq y \leq 4$ 和 $1 \leq z \leq 7$ 的整数, 前提条件是当 x 是 1 时, $y+z=4$; 当 x 是 2 时, $y+z=6$; 当 x 是 3 时, $y+z=8$) 代表的氢氟化碳。氢氟化碳最好是选自一氟甲烷(CH_3F)、二氟甲烷(CH_2F_2)、三氟甲烷(CHF_3)、三氟乙烷($C_2H_3F_3$)、四氟乙烷($C_2H_2F_4$)、五氟乙烷(C_2HF_5)、五氟丙烷($C_3H_3F_5$)、六氟丙烷($C_3H_2F_6$)和七氟丙烷($C_3H_2F_7$)的全氟化碳。其中优选一氟甲烷、二氟甲烷、三氟甲烷、三氟乙烷、四氟乙烷和五氟乙烷。特别优选二氟甲烷、三氟甲烷、四氟乙烷和五氟乙烷。

作为原材料送入的氢氟化碳中氯化物杂质的浓度作用不超过 2%(摩尔)。

下面详细描述本发明的生产全氟化碳的方法。

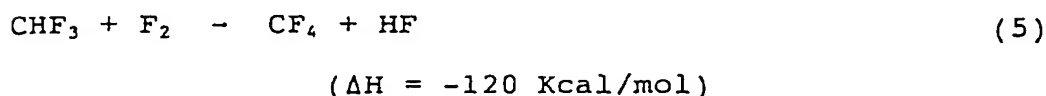
本发明的生产全氟化碳的方法包括使氢氟化碳与氟气在汽相中、在较高的反应温度下在第一反应区中接触，将获得的气态反应混合物(全氟化碳和/或氟化氢)作为稀释气体送入第二反应区；和将不同于第一反应区反应的氢氟化碳(必要时与氟气一起)送入第二反应区以使氢氟化碳与气态反应混合物在较高的反应温度接触。优选至少将部分在第二反应区获得的气态反应混合物(全氟化碳和/或氟化氢)环流并用作第一反应区的稀释气体，从而可以克服常规的直接氟化法产生的问题并且可以安全、有效、低成本地工业化生产有用的全氟化碳。

本发明的特征之一在于稀释气体。

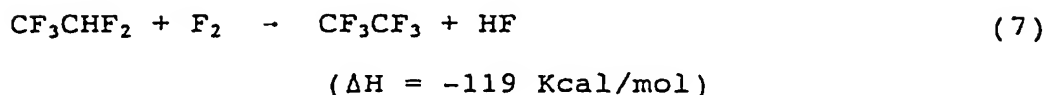
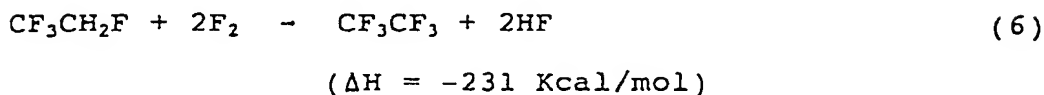
对于通过使氢氟化碳与氟气反应生产全氟化碳的情形，反应路线和反应热可用路线(4)至(7)表示。



5



10



15

尽管通常使用诸如氮气、氦气或氩气之类的惰性气体作稀释气体，由于必须用蒸馏、纯化等步骤从这些惰性气体中分离出目标全氟化碳，该方法并不总在成本方面具有优势。经济上有利的所用的稀释气体是产生的气体反应混合物，它包含四氟甲烷、六氟乙烷、八氟丙烷和氟化氢，最好包含四氟甲烷、六氟乙烷和氟化氢，并且优选富含氟化氢。

20

在本发明中，氟化氢(沸点：20 °C)是作为副产物而产生的，例如路线(4)至(7)所示。例如对于以二氟甲烷为原料有机化合物的情况，每2摩尔氟化氢产生1摩尔FC-14。对于五氟乙烷的情况，每1摩尔氟化氢产生1摩尔FC-116。由于目标化合物沸点即FC-14(沸点：-127.9 °C)或FC-116(沸点：-78.5 °C)与副产物(即氟化氢)沸点之差为大约100 °C，因而可以通过蒸馏/纯化步骤容易地分离氟化氢。那些化合物由于具有比氮(沸点：-286.9 °C)和其它稀释气体高的沸点，所以在分离和蒸

25

馏的能量成本方面是有利的。

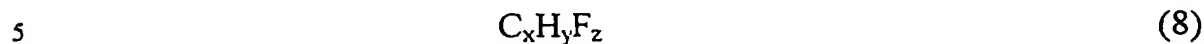
此外，使用未经任何处理的气态反应混合物(全氟化碳与氟化氢的混合物)作稀释气体在成本方面是有利的。尽管可以在蒸馏/纯化步骤中回收氟化氢并作为稀释气体而环流，回收的氟化氢通常用于其它应用。在使用氟气的直接氟化法中，在如上所述的长期反应过程中，C-C键分裂、聚合等导致碳生成、沉积等的出现。虽然碳生成、沉积等可能引起一系列的与氟气的突发反应或爆炸，富含氟化氢的稀释气体能够有效地抑制碳的生成和分解。“富含氟化氢”是指“含有作为主要成分的氟化氢”。

氢氟化碳(反应底物)与氟气的反应是在稀释气体的存在下进行的。在引入反应器中之前，通常用稀释气体将反应底物和氟气之一或两者稀释。从安全的角度来看，最好用稀释气体将反应底物和氟气两者稀释至足够低的浓度。

在本发明中，反应最好在将各氢氟化碳反应底物浓度调节在反应器入口不超过8%(摩尔)的条件下进行。如上所述，在使用氟气的直接的氟化方法中，有机化合物底物(特别是含有氢的化合物)暴露在氟下可能有燃烧或爆炸的危险，因为氟的反应性极强。在本发明的反应中，重要的是，由于使用含有氢的氢氟化碳作有机化合物底物，应当避免氢氟化碳和氟的爆炸。为避免爆炸，混合气体应当加以调节，以便使组成在爆炸范围之外。本发明人对氢氟化碳与氟气的混合物的爆炸范围的研究结果发现，这些氢氟化碳的爆炸范围的下限为不超过8%(摩尔)，尽管它们根据氢氟化碳的种类有所变化。基于此，能够测定反应中有机化合物入口浓度的安全范围。

反应温度是应当考虑的条件之一，以便有效地进行反应。反应温度的最佳范围取决于接触时间和氢氟化碳原材料的种类。例如，对于1,1,1,2-四氟乙烷与氟的反应，是在稀释气体的存在下，用长的接触时间(15秒)进行的，反应开始时的反应温度为大约50℃，反应在大约250℃的温度下达到大约100%的转化率。采用较高的反应温度，对于第一

应当被 C-F 键代替的 C-H 键——反应热的控制是容易的。在本发明中送入两种或更多种氢氟化碳以产生两种或更多种全氟化碳。可用的氢氟化碳的例子用下式(8)代表:



(其中, x, y 和 z 是满足 $1 \leq x \leq 3$, $1 \leq y \leq 4$ 和 $1 \leq z \leq 7$ 的整数, 前提条件是当 x 是 1 时, $y+z=4$; 当 x 是 2 时, $y+z=6$; 当 x 是 3 时, $y+z=8$).

10 底物最好选自含有不超过三个应当被 C-F 键代替的 C-H 键的氢氟化碳, 具体地说选自一氟甲烷、二氟甲烷、三氟甲烷、三氟乙烷、四氟乙烷、五氟乙烷、五氟丙烷、六氟丙烷和七氟丙烷。从易得等角度来看, 优选一氟甲烷、二氟甲烷、三氟甲烷、三氟乙烷、四氟乙烷和五氟乙烷。特别优选的是含有不超过两个应当被 C-F 键代替的 C-H 键的氢氟化碳, 尤其是二氟甲烷、三氟甲烷、三氟乙烷、四氟乙烷和五氟乙烷。这些工业上生产的这些氢氟化碳都是例如用作氯氟烃(CFC)或氢氯氟烃(HCFC)的替代物和用作冷冻剂。其市售产品的纯度不低于 99.9%, 这是令人满意的。

20 因而, 使用例如上面列举的氢氟化碳具有反应热的量(路线(4)至(7))仅为用直链烃化合物和氟气生产全氟化碳时反应热的量(路线(2)和(3))的 $1/2$ 至 $1/6$ 的优点。

这些氢氟化碳可以单独使用或者以其混合物的形式使用。从氢氟化碳可以制得两种或更多种目标化合物全氟化碳。优选的全氟化碳是四氟乙烷、六氟乙烷和/或八氟丙烷, 更优选四氟甲烷和六氟乙烷。

25 用作原材料的氢氟化碳最好不含有氯化合物。从反应器材料和蒸馏操作的角度来看, 氯化化合物的包括是不合需要的, 因为它们会发生反应生成氯和氯氟化物。在各氢氟化碳中的氯化化合物的浓度最好低于 2%(摩尔), 优选不超过 1%(摩尔), 特别优选不超过 0.1%(摩尔)。

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☒ OTHER: Black dots at the border

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.